

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-017249

(43)Date of publication of application : 17.01.1997

(51)Int.Cl.

H01B 12/10

B21C 37/00

C01G 1/00

C04B 35/45

H01B 12/08

H01B 13/00

H01F 6/06

(21)Application number : 07-287031

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 06.11.1995

(72)Inventor : OKADA MICHIO
FUKUSHIMA KEIJI
TANAKA KAZUhide

(30)Priority

Priority number : 06272009
07101886Priority date : 07.11.1994
26.04.1995Priority country : JP
JP

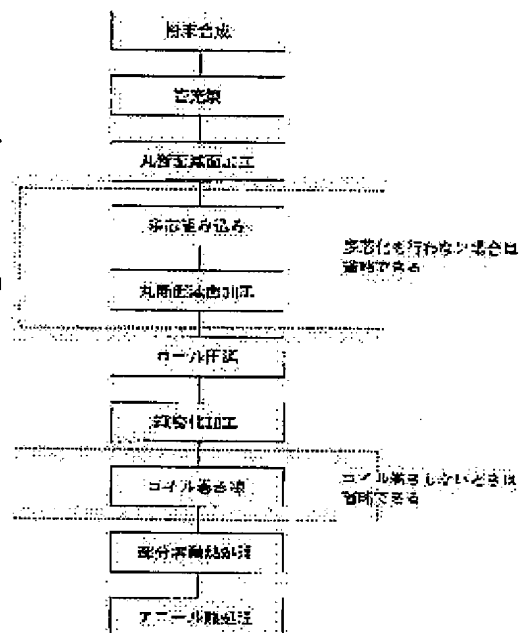
(54) OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To exhibit performance close to the performance of a short wire even if it is a wire of continuous length when electric fields are generated by applying a process making its density high so that the density of an oxide superconductor is equal to or more than 90% of its theoretical density at a step prior to a former partial fusion setting process.

SOLUTION: The powder of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_3$ 1 to 3 micron in crystal grain size, which is synthesized in advance, is filled in a silver pipe 6mm in outer diameter and 5mm in inner diameter so as to be processed by dies by a wire drawing work. Furthermore, after it has been formed into a hexagon shape in cross section by a wire drawing work, it is cut off and inserted in a silver pipe 8.2mm in outer diameter and 7.1 in inner diameter, and it is processed by a wire drawing work so as to be formed into a wire rod 0.5 to 2mm in diameter and 10 to 30m long. In the middle of the aforesaid processes, heat treatment is appropriately applied thereto, and the generation of gas and swelling are thereby prevented.

Subsequently, after the wire rod has been rolled so as to be formed into a strip 0.2 to 0.5mm thick, 1 to 3mm wide and 5 to 15m long, and a process making its density high is applied thereto so as to be equal to or more than 90% of its theoretical density. After it has been coiled as required, it is partially fused and annealed, so that the wire can thereby obtained, which can maintain its superconductivity over its continuous length.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-17249

(43)公開日 平成9年(1997)1月17日

(51)IntCl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 12/10	Z A A		H 0 1 B 12/10	Z A A
B 2 1 C 37/00	Z A A		B 2 1 C 37/00	Z A A
C 0 1 G 1/00			C 0 1 G 1/00	S
C 0 4 B 35/45	Z A A		H 0 1 B 12/08	Z A A
H 0 1 B 12/08	Z A A		13/00	5 6 5 D

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-287031

(22)出願日 平成7年(1995)11月6日

(31)優先権主張番号 特願平6-272009

(32)優先日 平6(1994)11月7日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平7-101886

(32)優先日 平7(1995)4月26日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 岡田 道哉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 福島 敬二

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 田中 和英

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

(54)【発明の名称】 酸化物超電導線材及びその製造方法

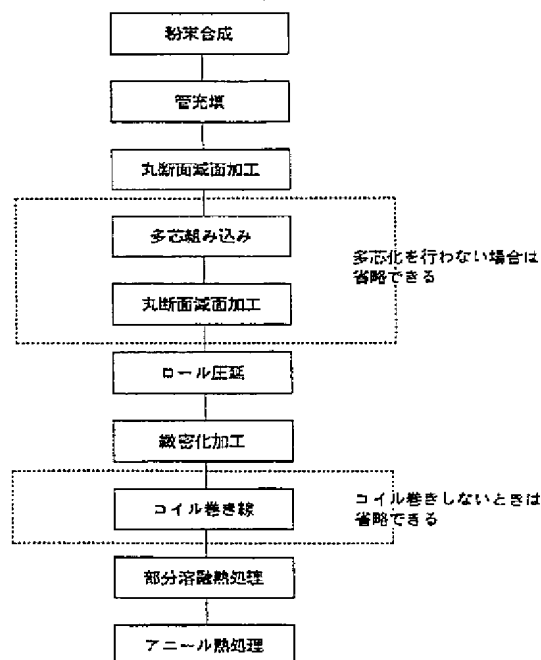
(57)【要約】

【課題】本発明の目的は、長尺の酸化物超電導線であって、磁界発生時に単尺線材の性能に近い長尺線材性能を達成できる酸化物超電導線を提供することを目的とする。

【解決手段】従来の部分熔融凝固プロセスの前段に、緻密化加工を施し、理論密度に対して、95%以上に高めることにより、部分熔融凝固した線材の性能を3倍以上向上させる。

【効果】長尺線材の製造が可能となり、5 T級の超電導マグネットを作成できた。さらに、従来酸化物系超電導体では不可能であった永久電流のマグネット運転が可能となった。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 偏平断面形状を有し、かつ金属被覆された酸化物超電導線材において、該線材の緻密化加工後の横方向断面及び縦方向断面において、該金属被覆材と酸化物超電導体の界面が実質的に平滑であって、かつ酸化物超電導体の密度が、理論密度の 90%以上あることを特徴とする酸化物超電導線材。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の酸化物超電導線材において、該線材は偏平形状であって、かつ該線材の断面内に配置された複数の超電導線体が各々金属に被覆され、該超電導体の厚みの合計が、線材の全体厚みの 20%以上 40%以下であることを特徴とする酸化物超電導線材。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の酸化物超電導線材において、該酸化物超電導体がビスマス系またはタリウム系超電導体であることを特徴とする酸化物超電導線材。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の酸化物超電導線材において、該金属被覆材が銀又は金、或いはこれらの一種又は二種を母材とする合金、或いは添加物として微量のマグネシウム、チタン、ニッケル、銅を含む銀又は金合金であることを特徴とする酸化物超電導線材。

【請求項 5】 偏平断面形状を有し、かつ金属被覆された酸化物超電導線材を所定の形状に加工する線材加工工程と、該線材加工工程後の線材を理論密度の 90%以上に緻密化処理する緻密化処理工程と、該部分緻密化処理工程後に部分溶融する部分溶融工程とを有することを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 6】 偏平断面形状を有し、かつ金属被覆された酸化物超電導線材を所定の形状に加工する線材加工工程と、該線材加工工程後の線材を理論密度の 90%以上に緻密化処理する緻密化処理工程と、該部分緻密化処理工程後に部分溶融する部分溶融工程と、該部分溶融工程後に熱処理する熱処理工程とを有することを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 7】 請求項 5 あるいは 6 に記載の該緻密化処理工程で、下部に配置された水平方向に回転する円盤の水平面と上部に配置された垂直方向に回転するロール面間に、線材を連続的に挿入することにより構成される減面加工装置を用い、該装置は、上部ロール部と該円盤の間で、鉛直軸に対して 1 ton 以上の加圧力で静的に加圧可能な構成であって、かつ該上部ロール直径が、200 mm 以上であることを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 8】 請求項 5 あるいは 6 に記載の該緻密化処理工程で、平行に配置された一対の回転軸と共に回転する一対のロールより構成し、この一対のロールの線材を挟んだ加工面を回転軸に対して一定の角度だけ傾斜させ、上下部ロール部の間で、鉛直軸に対して 1 ton 以上の加圧力で連続的に加圧可能な構成であって、かつ該ロール直径の最小部が 200 mm 以上であることを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 9】 請求項 5 あるいは 6 に記載の該緻密化処理工程で、上部に配置した外に突の円弧面を有する工具の該円弧面により、移動する線材に繰り返し圧下するとともに、該圧下工具に対向して下部に配置した工具の面が平面であって、該円弧工具により鉛直軸に対して 1 ton 以上の加圧力で連続的に加圧可能な構成であって、かつ該円弧直径が 200 mm 以上であることを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 10】 請求項 5 ないし 9 のいずれかに記載の該緻密化工程において、丸断面形状の線材を半径 r まで縮径加工を行う工程、幅 w の偏平な形状に加工する工程を有し、 $w/2r$ の比が 3 以上 6 以下であることを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 11】 請求項 8、9 あるいは 10 のいずれかに記載の該円盤、該ロールあるいは該工具のいずれかの材質が超硬合金であることを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 12】 請求項 8、9 あるいは 10 のいずれかに記載の該緻密化処理工程であって、連続的に排出されるテープの出口側にテンションをかけることにより、線材の蛇行を抑制した事を特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 13】 請求項 8、9 あるいは 10 のいずれかに記載の該緻密化処理工程において、該線材に丸断面の多芯線材を用い、連続的に挿入される入り口側において、回転動作を線材にかけることにより、偏平断面の線材にツイスト構造を付与せしめることを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 14】 請求項 8、9 あるいは 10 のいずれかに記載の線材加工工程において、丸断面形状時に、適宜、摂氏約 800 度で概ね 1 時間以上の加熱処理後、急冷を施し、偏平断面形状に加工後の最終熱処理での発生ガスによる線材のふくれを防止したことを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 15】 請求項 8、9 あるいは 10 のいずれかに記載の酸化物超電導線材の製造方法において、該部分溶融熱処理後に 1~10%酸素と窒素又は不活性ガスとの混合ガス雰囲気中で 400℃~900℃で 1~300 時間の熱処理を施すことを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 16】 請求項 8、9 あるいは 10 のいずれかに記載の酸化物超電導線の部分溶融熱処理方法あるいは熱処理工程において、該熱処理時の温度誤差を 1℃以下としたことを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 17】 偏平形状の酸化物超電導線材の断面内に配置された複数の超電導線体が各々金属に被覆された多芯線材の製造方法であって、該偏平形状に加工される初期外径 R の金属素管に充填する粉末の結晶粒径 L は、最終加工後の多芯線材の各コアの厚み t に対し

$$L < t/2$$

であって、かつ少なくとも0.1ミクロン以上の結晶粒径であることを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項18】コイル状に巻き線された酸化物系超電導テープ線と絶縁テープ線と永久電流スイッチを有する超電導マグネットであって、該マグネットの両端の電気抵抗が、永久電流磁石として機能する程度に十分低く構成してなることを特徴とする酸化物系超電導マグネット。

【請求項19】コイル状に巻き線された酸化物系超電導テープ線と絶縁テープ線と永久電流スイッチを有する超電導マグネットであって、該超電導マグネットの発生磁場が5.8テスラ以上であることを特徴とする酸化物系超電導マグネット。

【請求項20】コイル状に巻き線された酸化物系超電導テープ線と絶縁テープ線と永久電流スイッチを有する酸化物系超電導マグネットであって、該絶縁物の機械強度が該超電導線の該強度と比較し、補強部材として機能するに十分な強さでなることを特徴とする酸化物系超電導マグネット。

【請求項21】請求項18あるいは20に記載の該酸化物超電導マグネットにおいて、該絶縁材として2～12%のアルミニウムを含有する銅合金、ステンレス鋼、チタン合金、鉄基耐熱合金、ニッケル基耐熱合金、コバルト基耐熱合金のうちいずれか1種又は2種以上を用いたことを特徴とする超電導マグネット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物系超電導体をマグネット応用に供するための、長尺の超電導線材及びその製造方法に関するものであり、主として5T以上の強磁界の発生を必要とするコイル形状の工業分野、たとえば、超電導エネルギー貯蔵超電導発電機、核融合炉用マグネット、加速器、NMR分析装置、医療用MRI装置、電流リード等の機器構成において、酸化物超電導体の超電導現象を利用して、100A以上の大きな機器通電電流を利用する際に用いられる酸化物系超電導線材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化物系超電導体は、従来金属系の超電導体と比較して以下の特徴が知られている。

【0003】(1)超電導転移温度が40～150Kと高い

(2)臨界磁界が100T程度、或いはそれ以上と著しく大きい

(3)輸送臨界電流密度は、最大で1000A/mm²オーダーである

(4)セラミックスであるため変形加工が困難

(5)結晶に異方性があり、結晶のa軸及びb軸方向には電流が流れやすいけれども、c軸方向に流れる電流は1/10～1/100と低い

(6)臨界磁界に異方性があり、特に、電流輸送に係る不可逆臨界磁界は、結晶のc軸方向に磁界が印加された場合、a軸又はb軸に磁界が印加された場合の1/10～1/100であるなどである。

【0004】以上のような性質を有する酸化物超電導体を、超電導マグネットとして応用する試みとしては、ブローディングス・オブ・ザ・フォース・インターナショナル・シンポジウム・オン・スーパーコンダクティビティー(ISS91)、1991年11月第547頁～第552頁に記載されている。酸化物超電導体は臨界温度、臨界磁界共に金属系材料と比較して桁違いに高いため、マグネット用に適用すれば、クエンチ事故のない極めて安定したシステムを構築できるという顕著なメリットがある。また、臨界温度が高いため、従来のように液体ヘリウムを冷媒として用いる必然性はない。冷凍機や液体窒素などの冷媒が利用可能である。一方、これまで開発されてきた酸化物超電導体を用いたマグネットは、性能の最も高い液体ヘリウム温度においても、発生磁場は1～3T程度であって、低音工学第28巻第5号、1993年、第29頁～第49頁に記載されているように金属系の従来超電導マグネットが20T程度であることと比較すると一桁低い現状にある。

【0005】長尺線材の高性能化のための基本的なプロセスは、特開平4-79107号、特開平4-79109号、特開平4-131122号及び特開平4-70701号などに記載されている。しかしながら、公知の手法では、まだ、長尺線材における性能向上を十分に達成するには困難であり、さらに、製造条件と製造装置の詳細を検討する必要があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】現状の第一の問題点は、4.2Kにおけるコイルの発生磁場が高々1～3T程度であって、実用に供するにはまだ小さすぎる点である。本格的な工業応用を考えるには、なおコイルに供する線材自体の性能を高め、最低でも5T級の磁界発生可能なマグネットを製造可能な技術を完成する必要がある。ここでの最大の課題は、既に知られているような、酸化物超電導線の単尺線での高い性能を、如何にしてコイルを構成可能なほど十分に長い線材において達成するかという工業的手段が確立していない点である。実際、公知の単尺線の性能がそのまま長尺の線材で実現するならば、容易に工業材料として利用可能な5～10T程度の磁界発生が実現していてもなんら不思議ではない。従って、従来技術では、酸化物超電導線を応用して作成した超電導コイルを用いて、永久電流により磁気エネルギーを蓄積できたという報告はない。これは、超電導部の臨界電流性能が永久電流を実現できるほど十分に高くないためである。この原因は、長尺線材の製造プロセスにおいて、酸化物超電導体を緻密化する工程が最適化されていないことによると考えられる。酸化物超電導体を、

工業的に広く適用可能ならしめるには、最低でも 5 T 以上の磁界発生を可能ならしめ、更に望ましくは永久電流による運転を可能にする長尺線材の製造技術確立する必要がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前述した長尺線材における超電導線の臨界電流密度を単尺線と同等の水準にまで高め、5 T 級の磁界を発生可能な永久電流マグネットを実現する手段は、偏平断面形状を有し、かつ金属被覆された酸化物超電導線材において、該線材の緻密化加工後の横方向断面及び縦方向断面において、該金属被覆材と酸化物超電導体の界面が実質的に平滑であって、かつ酸化物超電導体の密度が、理論密度の 90% 以上とすることによって達成できる。

【0008】 また、偏平断面形状を有し、かつ金属被覆された酸化物超電導線材の製造方法において、該線材を所定の形状に加工後、理論密度の 90% 以上に緻密化処理した後に、部分溶融することにより達成される。

【0009】 また、酸化物超電導線材の製造方法において、該緻密化処理工程で、下部に配置された水平方向に回転する円盤の水平面と上部に配置された垂直方向に回転するロール面間に、線材を連続的に挿入することにより構成される減面加工装置を用い、該装置は、上部ロール部と該円盤の間で、鉛直軸に対して 1 ton 以上の加圧力で静的に加圧可能な構成であって、かつ該上部ロール直径が、200mm 以上であることにより達成できる。

【0010】 また、酸化物超電導線材の製造方法において、該緻密化処理工程で、平行に配置された一対の回転軸と共に回転する一対のロールより構成し、この一対のロールの線材を挟んだ加工面を回転軸に対して一定の角度だけ傾斜させ、上下部ロール部の間で、鉛直軸に対して 1 ton 以上の加圧力で連続的に加圧可能な構成であって、かつ該ロール直径の最小部が 200mm 以上であることを特徴とすることにより達成できる。

【0011】 また、酸化物超電導線材の製造方法において、該緻密化処理工程で、上部に配置した外に突の円弧面を有する工具の該円弧面により、移動する線材に繰返し圧下することを特徴とするテープ状線材の製造装置において、該圧下工具に対向して下部に配置した工具の面が平面であって、該円弧工具により鉛直軸に対して 1 ton 以上の加圧力で連続的に加圧可能な構成であって、かつ該円弧直径が 200mm 以上とすることにより達成できる。

【0012】 また、該円盤及び該ロール及び該円弧工具の材質が超合金であることにより達成できる。

【0013】 また、該酸化物超電導線材の製造方法における該緻密化工程において、丸断面形状の線材を半径 r まで縮径加工を行う工程、幅 w の偏平な形状に加工する工程からなることを特徴とし、かつ $w/2r$ の比が 3 以上 6 以下とすることにより達成できる。

【0014】 また、該緻密化処理工程において、連続的に排出されるテープの出口側にテンションをかけることにより、線材の蛇行を抑制することにより達成できる。

【0015】 また、該緻密化処理工程において、該線材に丸断面の多芯線材を用い、連続的に挿入される入り口側において、回転動作を線材にかけることにより、偏平断面の線材にツイスト構造を付与せしめることにより達成できる。

【0016】 また、該酸化物超電導線材において、該線材は偏平形状であって、かつ該線材の断面内に配置された複数の超電導線体が各々金属に被覆され、該超電導体の厚みの合計が、線材の全体厚みの 20% 以上 80% 以下であることにより達成できる。

【0017】 また、該線材の加工工程において、丸断面形状時に、適宜、摂氏約 800 度で概ね 1 時間以上の加熱処理後、急冷を施し、偏平断面形状に加工後の最終熱処理での発生ガスによる線材のふくれを防止することにより達成できる。

【0018】 また、該酸化物超電導線材の製造方法において、該部分溶融熱処理後に 1~10% 酸素と窒素又は不活性ガスとの混合ガス雰囲気中で 400℃~900℃で 1~300 時間の熱処理を施すことにより達成できる。

【0019】 また、該酸化物超電導線の部分溶融熱処理方法及び該熱処理工程において、該熱処理時の温度誤差を摂氏 1℃ 以下とすることにより達成できる。

【0020】 また、該多芯線材の製造方法において、該偏平形状に加工される初期外径 R の金属素管に充填する粉末の結晶粒径 L は、最終加工後の多芯線材の各コアの厚み t に対し

$$L < t/2$$

であって、かつ少なくとも 0.1 ミクロン以上の結晶粒径であることにより達成できる。

【0021】 また、コイル状に巻き線された酸化物系超電導テープ線と絶縁テープ線、及び永久電流スイッチからなる超電導コイルにおいて、該絶縁物の機械強度が該超電導線の該強度と比較し、補強部材として機能するに十分な強さでなることにより達成できる。

【0022】 また、コイル状に巻き線された酸化物系超電導テープ線と絶縁テープ線、及び永久電流スイッチからなる超電導コイルにおいて、該コイルの両端の電気抵抗が、永久電流磁石として機能する程度に十分低く構成してなることにより達成できる。

【0023】 また、該酸化物超電導線材において、該酸化物超電導体がビスマス系またはタリウム系超電導体であることにより達成できる。

【0024】 また、該酸化物超電導線材において、該金属被覆材が銀又は金、或いはこれらの一種又は二種を母材とする合金、或いは添加物として微量のマグネシウム、チタン、ニッケル、銅を含む銀又は金合金であることにより達成できる。

【0025】また、該酸化物超電導マグネットにおいて、該絶縁材として2〜12%のアルミニウムを含有する銅合金、ステンレス鋼、チタン合金、鉄基耐熱合金、ニッケル基耐熱合金、コバルト基耐熱合金のうちいずれか一種又は二種以上を用いることにより達成できる。

【0026】また、該酸化物超電導マグネットの製造方法において、コイル巻線工程の前に、予め該絶縁金属材を加熱処理し、表面に酸化皮膜を形成後、コイル巻き線することにより達成できる。

【0027】また、該酸化物超電導マグネットの製造方法において、コイル巻線工程の後に、熱処理を施すことにより達成できる。

【0028】前述した長尺線材における超電導線の臨界電流密度を単尺線と同等の水準にまで高め、5 T級の磁界発生が可能な永久電流マグネットを実現する手段において、偏平断面形状を有し、かつ金属被覆された酸化物超電導線材において、該線材の緻密化加工後の横方向断面及び縦方向断面において、該金属被覆材と酸化物超電導体の密度が、理論密度の90%以上とする酸化物超電導線材によって達成されるが、また、その製造方法において、該線材を所定の形状に加工後、理論密度の90%以上に緻密化処理した後に、部分熔融することにより達成される。ここで、部分熔融熱処理は、公知の酸化物超電導体結晶粒子間の接触面積を増加させ、超電導接合性を高めるための工程であり、かつ結晶の配向性を整える効果がある。発明者は、鋭意研究を行うことにより、高い電流輸送能力を長尺にわたって得るには、偏平断面形状を有し、かつ金属被覆された酸化物超電導線材において、該線材の緻密化加工後の横方向断面及び縦方向断面において、該金属被覆材と酸化物超電導体の密度を、強加工後においても、実質的に平滑に保持し、かつ酸化物超電導体の密度を、理論密度の90%以上と緻密化する加工処理が必須のプロセスであり、この後、部分熔融処理を施すことで、結晶の配向性及び部分熔融時に生ずる異相及びボイドの分散が長尺線材全体にわたって容易に達成され、長尺線における臨界電流密度の均質性と絶対値が飛躍的に向上する効果を見出したものである。

【0029】また、酸化物超電導線材の製造方法における該緻密化処理工程では、下部に配置された水平方向に回転する円盤の水平面と上部に配置された垂直方向に回転するロール面間に、線材を連続的に挿入することにより構成される減面圧縮加工装置、又は、平行に配置された一対の回転軸と共に回転する一対のロールより構成し、この一対のロールの線材を挟んだ加工面を回転軸に対して一定の角度だけ傾斜させ、上下部ロール部の間で、連続的に長尺の線材を圧縮加工できる減面圧縮加工装置、又は、上部に配置した外に突の円弧面を有する工具の該円弧面により、移動する線材に繰り返し圧下するテープ状線材の減面圧縮加工装置を用いる。これらの該

装置は、上下方向に（鉛直軸）対して1 ton以上の加圧力で静的に加圧しつつ、かつ直径200mm以上の該上部ロール（又は円弧工具）が、回転動作して連続的に線材を作成する。これにより、連続的な線材の緻密化に関する具体的手段が確立した。ここで、該線材の緻密化加工後の横方向断面及び縦方向断面において、該金属被覆材と酸化物超電導体の界面を実質的に平滑に保持しつつ、十分な緻密度を得るには、上述した加圧装置によって、加圧力としては単位面積辺り1トン以上、好ましくは2トン以上必要である。また、ロールの構成は前述の通りであり、通常圧延と平板のプレス加工の中間的性質を有する圧縮加工が可能な構成になっている。ここで、ロール径（円弧直径）は60mmは最低必要であり、これ以下では、長さ方向において該金属被覆材と酸化物超電導体の界面を実質的に平滑に保つことが不可能となり、連続的な緻密化の手段としては十分に有効に作用しない。長尺にわたって安定に高い性能の線材を得るには、好ましくは、200mm以上のロール径（円弧直径）とすべきである。また、該線材の緻密化工程において、丸断面形状で半径 r まで縮径加工を行った後、幅 w の偏平なテープ形状に加工する際に、 $w/2r$ の比が3以上6以下とすることにより、幅方向において、該金属被覆材と酸化物超電導体の界面を実質的に平滑に保持しつつ、酸化物超電導体の密度を高め、長尺化を図ることが可能となり、その後の部分熔融熱処理において、1000 A/mm²以上の高い臨界電流密度 J_c を得ることが可能となる。

【0030】また、該円盤及び該ロール部及び該円弧工具の材質は超硬合金であることにより、ロール面の変形のない、平滑な断面の加圧が達成できる。

【0031】また、該緻密化処理工程において、連続的に排出されるテープの出口側にテンションをかけることにより、線材の蛇行を効果的に抑制することができる。このテンションは本加圧設備において必須の物であり、使用しない場合には線材が蛇行湾曲することがある。

【0032】また、該緻密化処理工程において、該線材に丸断面の多芯線材を用い、連続的に挿入される入り口側において、回転動作を線材にかけることにより、偏平断面の線材にツイスト構造を付与せしめ、励磁時の導体に発生する交流ロスを低減できる効果が生ずる。この際、好ましくは、下部に円盤を配置せしめた構成の減面圧縮工具を利用する場合には、該円盤の周速度と線材の回転速度を一致させることが望ましい。

【0033】また、該酸化物超電導線材において、該線材は偏平形状であって、かつ該線材の断面内に配置された複数の超電導線体が各々金属に被覆され、該超電導体の厚みの合計が、線材の全体厚みの20%以上80%以下であることにより、本発明のプロセスにおいて安定に長尺線が作成できる。

【0034】また、該線材の加工工程において、丸断面

形状時に、適宜、摂氏約800度で概ね1時間以上の加熱処理後、急冷を施すことによって、扁平断面形状に加工後の最終熱処理工程での発生ガスによる線材のふくれを防止し、長尺線のふくれによる性能劣化を防止することができる。

【0035】また、該酸化物超電導線材の製造方法において、該部分溶融熱処理後に1~10%酸素と窒素又は不活性ガスとの混合ガス雰囲気中で400℃~900℃で1~300時間の熱処理を施すことにより長尺線の臨界温度性能を高め、かつ臨界電流密度を均質化できる。なお、該熱処理は特にビスマス系の超電導体において顕著な効果がある。

【0036】また、該酸化物超電導線の部分溶融熱処理方法及び該熱処理工程において、該熱処理時の温度誤差を摂氏1℃以下とすることにより、長尺線材の臨界電流性能の分布を10%以下に抑制できる。これは、長尺線における臨界電流密度の均質性を保持するために必要なプロセスである。

【0037】また、該多芯線材の製造方法において、該扁平形状に加工される初期外径Rの金属素管に充填する粉末の結晶粒径Lは、最終加工後の多芯線材の各コアの厚みtに対し

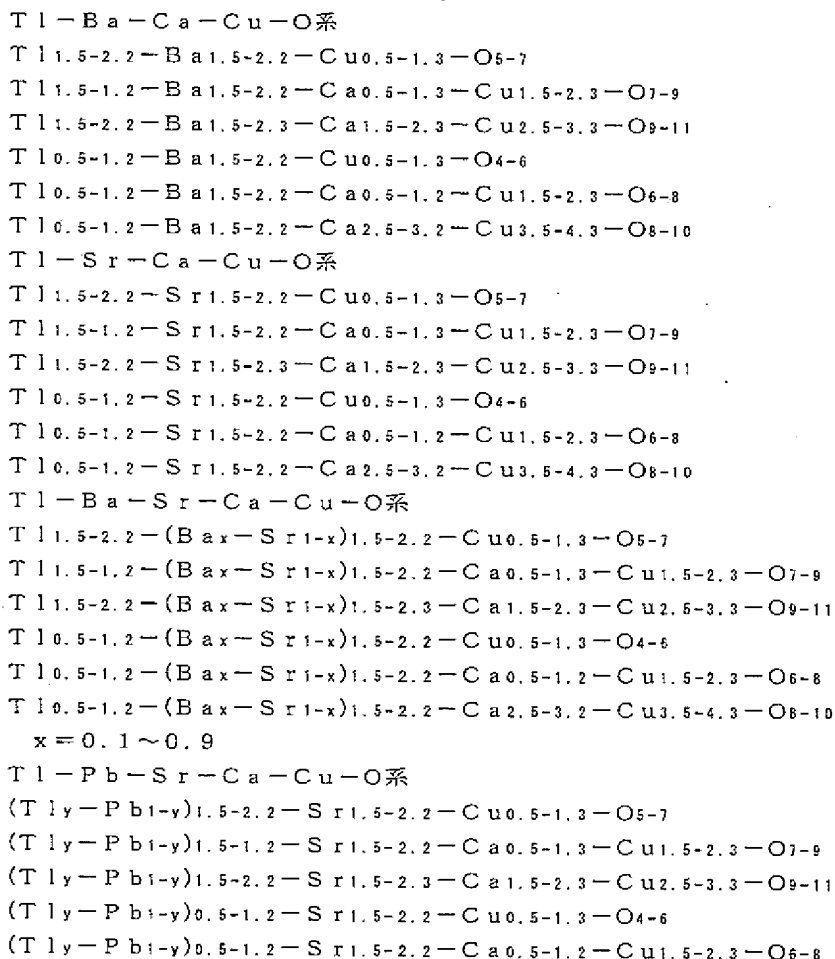
$$L < t/2$$

であって、かつ少なくとも0.1ミクロン以上の結晶粒径とすることにより、長尺線、特にコア断面厚みの薄い多芯線材におけるコアと被覆金属との間の平滑性を顕著に高めることが可能となり、線材の全長にわたって配向性を高め、性能を均質にできる。

【0038】また、コイル状に巻き線された酸化物系超電導テープ線と絶縁テープ線、及び永久電流スイッチからなる超電導コイルにおいて、該絶縁物の機械強度が該超電導線の該強度と比較し、補強部材として機能するに十分な強さとすることで、強磁界発生時の電磁力に耐えうるマグネットが構成でき、永久電流コイルが実現できる。

【0039】また、コイル状に巻き線された酸化物系超電導テープ線と絶縁テープ線、及び永久電流スイッチからなる超電導コイルにおいて、該コイルの両端の電気抵抗が、永久電流磁石として機能する程度に十分低く構成してなることにより永久電流コイルが実現できる。

【0040】また、該酸化物超電導線材において、該酸化物超電導体がビスマス系またはタリウム系超電導体であることが望ましいが、公知の超電導材料、たとえば、



II

12

(Tly-Pbi-y)0.5-1.2-Sr1.5-2.2-Ca2.5-3.2-Cu3.5-4.3-O8-10
y=0.1~0.9

Tl-Pb-Ba-Sr-Ca-Cu-O系

(Tly-Pbi-y)1.5-2.2-(Bax-Sr1-x)1.5-2.2-Cu0.5-1.3-O5-7

(Tly-Pbi-y)1.5-1.2-(Bax-Sr1-x)1.5-2.2-Ca0.5-1.3

-Cu1.5-2.3-O7-9

(Tly-Pbi-y)1.5-2.2-(Bax-Sr1-x)1.5-2.3-Ca1.5-2.3

-Cu2.5-3.3-O9-11

(Tly-Pbi-y)0.5-1.2-(Bax-Sr1-x)1.5-2.2-Cu0.5-1.3-O4-6

(Tly-Pbi-y)0.5-1.2-(Bax-Sr1-x)1.5-2.2-Ca0.5-1.2

-Cu1.5-2.3-O6-8

(Tly-Pbi-y)0.5-1.2-(Bax-Sr1-x)1.5-2.2-Ca2.5-3.2

-Cu3.5-4.3-O8-10

x=0.1~0.9 y=0.1~0.9

Bi-Sr-Ca-Cu-O系

Bi1.5-2.2-Sr1.5-2.2-Cu0.5-1.3-O5-7

Bi1.5-1.2-Sr1.5-2.2-Ca0.5-1.3-Cu1.5-2.3-O7-9

Bi1.5-2.2-Sr1.5-2.3-Ca1.5-2.3-Cu2.5-3.3-O9-11

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系

(Biy-Pbi-y)1.5-2.2-Sr1.5-2.2-Cu0.5-1.3-O5-7

(Biy-Pbi-y)1.5-1.2-Sr1.5-2.2-Ca0.5-1.3-Cu1.5-2.3-O7-9

(Biy-Pbi-y)1.5-2.2-Sr1.5-2.3-Ca1.5-2.3-Cu2.5-3.3-O9-11

y=0.1~0.9

Ln-Ba-Cu-O系

Ln1.5-2.3-Cu0.5-1.3-O4-6

Ln0.5-1.3-Ba1.5-2.3-Cu2.5-3.3-O6-8

Ln: Y, Sc, La, Ac, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd,

Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Ln-Sr-Cu-O系

Ln0.5-1.3-Sr1.5-2.3-Cu2.5-3.3-O6-8

Ln: Y, Sc, La, Ac, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd,

Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Bi-Sr-Y-Cu-O系

(Bi1-xCux)-Sr2-(Y1-yCuy)-Cu2-O6-8

x=0.1~0.9 y=0.1~0.9

Ba-Ca-Cu-O系

Cu0.5-1.2-Ba1.5-2.2-Cu0.5-1.3-O4-6

Cu0.5-1.2-Ba1.5-2.2-Ca0.5-1.2-Cu1.5-2.3-O6-8

Cu0.5-1.2-Ba1.5-2.2-Ca2.5-3.2-Cu3.5-4.3-O8-10

(Agx, Cu1-x)0.5-1.2-Ba1.5-2.2-Cu0.5-1.3-O4-6

(Agx, Cu1-x)0.5-1.2-Ba1.5-2.2-Ca0.5-1.2-Cu1.5-2.3-O6-8

(Agx, Cu1-x)0.5-1.2-Ba1.5-2.2-Ca2.5-3.2-Cu3.5-4.3-O8-10

x=0~1

Sr-Ca-Cu-O系

Cu0.5-1.2-Sr1.5-2.2-Cu0.5-1.3-O4-6

Cu0.5-1.2-Sr1.5-2.2-Ca0.5-1.2-Cu1.5-2.3-O6-8

Cu0.5-1.2-Sr1.5-2.2-Ca2.5-3.2-Cu3.5-4.3-O8-10

(Agx, Cu1-x)0.5-1.2-Sr1.5-2.2-Cu0.5-1.3-O4-6

(Agx, Cu1-x)0.5-1.2-Sr1.5-2.2-Ca0.5-1.2-Cu1.5-2.3-O6-8

(Agx, Cu1-x)0.5-1.2-Sr1.5-2.2-Ca2.5-3.2-Cu3.5-4.3-O8-10

13

14

 $x=0\sim 1$

Hg-Ba-Ca-Cu-O系

 $\text{Hg}_{1.5-2.2}\text{-Ba}_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{5-7}$ $\text{Hg}_{1.5-1.2}\text{-Ba}_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{0.5-1.3}\text{-Cu}_{1.5-2.3}\text{-O}_{7-9}$ $\text{Hg}_{1.5-2.2}\text{-Ba}_{1.5-2.3}\text{-Ca}_{1.5-2.3}\text{-Cu}_{2.5-3.3}\text{-O}_{9-11}$ $\text{Hg}_{0.5-1.2}\text{-Ba}_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{4-6}$ $\text{Hg}_{0.5-1.2}\text{-Ba}_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{0.5-1.2}\text{-Cu}_{1.5-2.3}\text{-O}_{6-8}$ $\text{Hg}_{0.5-1.2}\text{-Ba}_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{2.5-3.2}\text{-Cu}_{3.5-4.3}\text{-O}_{8-10}$

Hg-Sr-Ca-Cu-O系

 $\text{Hg}_{1.5-2.2}\text{-Sr}_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{5-7}$ $\text{Hg}_{1.5-1.2}\text{-Sr}_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{0.5-1.3}\text{-Cu}_{1.5-2.3}\text{-O}_{7-9}$ $\text{Hg}_{1.5-2.2}\text{-Sr}_{1.5-2.3}\text{-Ca}_{1.5-2.3}\text{-Cu}_{2.5-3.3}\text{-O}_{9-11}$ $\text{Hg}_{0.5-1.2}\text{-Sr}_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{4-6}$ $\text{Hg}_{0.5-1.2}\text{-Sr}_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{0.5-1.2}\text{-Cu}_{1.5-2.3}\text{-O}_{6-8}$ $\text{Hg}_{0.5-1.2}\text{-Sr}_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{2.5-3.2}\text{-Cu}_{3.5-4.3}\text{-O}_{8-10}$

Hg-Ba-Sr-Ca-Cu-O系

 $\text{Hg}_{1.5-2.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{5-7}$ $\text{Hg}_{1.5-1.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{0.5-1.3}\text{-Cu}_{1.5-2.3}\text{-O}_{7-9}$ $\text{Hg}_{1.5-2.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.3}\text{-Ca}_{1.5-2.3}\text{-Cu}_{2.5-3.3}\text{-O}_{9-11}$ $\text{Hg}_{0.5-1.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{4-6}$ $\text{Hg}_{0.5-1.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{0.5-1.2}\text{-Cu}_{1.5-2.3}\text{-O}_{6-8}$ $\text{Hg}_{0.5-1.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{2.5-3.2}\text{-Cu}_{3.5-4.3}\text{-O}_{8-10}$ $x=0.1\sim 0.9$

Hg-Pb-Sr-Ca-Cu-O系

 $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{1.5-2.2}\text{-Sr}_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{5-7}$ $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{1.5-1.2}\text{-Sr}_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{0.5-1.3}\text{-Cu}_{1.5-2.3}\text{-O}_{7-9}$ $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{1.5-2.2}\text{-Sr}_{1.5-2.3}\text{-Ca}_{1.5-2.3}\text{-Cu}_{2.5-3.3}\text{-O}_{9-11}$ $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{0.5-1.2}\text{-Sr}_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{4-6}$ $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{0.5-1.2}\text{-Sr}_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{0.5-1.2}\text{-Cu}_{1.5-2.3}\text{-O}_{6-8}$ $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{0.5-1.2}\text{-Sr}_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{2.5-3.2}\text{-Cu}_{3.5-4.3}\text{-O}_{8-10}$ $y=0.1\sim 0.9$

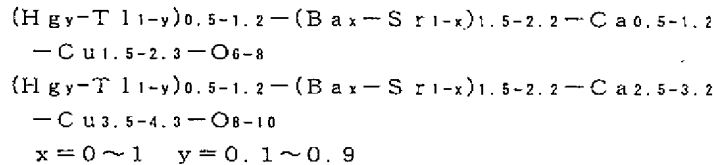
Hg-Pb-Ba-Sr-Ca-Cu-O系

 $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{1.5-2.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{5-7}$ $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{1.5-1.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{0.5-1.3}$ $\text{-Cu}_{1.5-2.3}\text{-O}_{7-9}$ $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{1.5-2.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.3}\text{-Ca}_{1.5-2.3}$ $\text{-Cu}_{2.5-3.3}\text{-O}_{9-11}$ $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{0.5-1.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{4-6}$ $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{0.5-1.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{0.5-1.2}$ $\text{-Cu}_{1.5-2.3}\text{-O}_{6-8}$ $(\text{Hg}_y\text{-Pb}_{1-y})_{0.5-1.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{2.5-3.2}$ $\text{-Cu}_{3.5-4.3}\text{-O}_{8-10}$ $x=0.1\sim 0.9 \quad y=0.1\sim 0.9$

Hg-Tl-Ba-Ca-O系

 $(\text{Hg}_y\text{-Tl}_{1-y})_{1.5-2.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{5-7}$ $(\text{Hg}_y\text{-Tl}_{1-y})_{1.5-1.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Ca}_{0.5-1.3}$ $\text{-Cu}_{1.5-2.3}\text{-O}_{7-9}$ $(\text{Hg}_y\text{-Tl}_{1-y})_{1.5-2.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.3}\text{-Ca}_{1.5-2.3}$ $\text{-Cu}_{2.5-3.3}\text{-O}_{9-11}$ $(\text{Hg}_y\text{-Tl}_{1-y})_{0.5-1.2}\text{-(Ba}_x\text{-Sr}_{1-x})_{1.5-2.2}\text{-Cu}_{0.5-1.3}\text{-O}_{4-6}$

15



などである。

【0041】また、該酸化物超電導線材において、該金属被覆材が銀又は金、或いはこれらの一種又は二種を母材とする合金、或いは添加物として微量のマグネシウム、チタン、ニッケル、銅を含む銀又は金合金であることにより、引張強さを3倍に高めることが可能となり、電磁力に耐え、かつ、被覆材が酸化物超電導体と反応し劣化させることのない超電導線材を構成できる。

【0042】また、該酸化物超電導マグネットにおいて、該絶縁材として2～12%のアルミニウムを含有する銅合金、好ましくはアームスブロンズ、また、ステンレス鋼、チタン合金、鉄基耐熱合金、ニッケル基耐熱合金、コバルト基耐熱合金等の耐熱金属を用いることにより、絶縁材によるコイルの補強が可能となる。

【0043】また、該酸化物超電導マグネットの製造方法において、コイル巻線工程の前に、予め該絶縁金属材を加熱処理し、表面に緻密な酸化皮膜を形成後、コイル巻き線することにより、該絶縁材と酸化物超電導体との反応を防止し、永久電流マグネットを達成できる。この場合、該絶縁金属材の内部は酸化しない状態で保持し、金属材料の機械強度を維持し、電磁力に対して十分な強度を保持させる。必要とされる耐電磁力性能は、コイルが発生する磁場の強さや電流値などによって様々である。これらは事前に設計を行い、必要な場合には、絶縁層の厚みを十分大きくとるなどの工夫をする。ただし、あまり厚くなると巻き線に支障を来すので、例えば、アームスブロンズを用いた場合には、通常は30ミクロンから200ミクロンの厚みで使用することが望ましい。

【0044】また、該酸化物超電導マグネットの製造方法において、コイル巻線工程の後に、熱処理を施すことにより、局所的な機械的歪みを受けない、長尺にわたって超電導を保持できる線材を実現し、永久電流マグネットを達成できる効果がある。

【0045】

【発明の実施の形態】

(実施例1) 本発明の製造方法の一例を、以下、図1を基に説明する。

【0046】図1は、製造方法の詳細工程を示す図である。あらかじめ合成した結晶粒径1～3ミクロンの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ の粉末を、800℃で1～20h加熱後急冷し、吸着ガスを放出させた後、外径6mm、内径5mm、長さ800mmの銀パイプに充填後、ドローベンチにより外径0.9mmまでダイス線引加工した。ここで、加工途中において直径3.9mmで、300℃、10分焼鈍、1.03mm径で800℃/1～20h加熱後急

16

冷した。最初の熱処理は加工途中の断線を防止するためであり、次の熱処理は線材内部でのガス発生を防止し、膨れを抑制するためである。これを、対角長さ0.96mmの六角ダイスにより線引加工し、六角断面形状で長さ15～20mの素線を得た。これを、長さ450mmに切断後、外径8.2mm、内径7.1mm、長さ520mmの銀パイプに組み込み、図2に示すような5芯線材とした。この線材を再度ドローベンチを用いて線引加工し最終的に直径0.5～2mm、長さ10～30mの線材とした。ここで、加工途中において直径3.9mmで、300℃、10分焼鈍、1.62mm径で800℃/1～10h加熱後急冷した。最初の熱処理は加工途中の断線を防止するためであり、次の熱処理は線材内部でのガス発生を防止し、膨れを抑制するためである。この処理を怠った場合には最終熱処理で線材に膨れが生じ、部分的な断線、短絡などの問題を生じて、長尺線材を作成できない。なお、最終線径が1.62mm以上の場合には、最終線径において同様の熱処理を行った。次に、この線材を扁平形状とする際に、まず、ロール圧延により厚さ0.2～0.5mm、幅1～3mm、長さ5～15mにまで加工した。この工程は、後に述べるツイスト線の場合を除いて、多芯線材の加工を行う際には必須の工程であって、この工程を省略してすぐに、次の緻密化プロセスを実施すると、線材断面内において各酸化物コアの不均質な変形が生じてしまい長尺線の性能が十分に達成できない。

【0047】このあと、コイル巻き線を行う場合には、絶縁材とともにパンケーキコイルを作成する。このあと、部分熔融する。図3に部分熔融条件を図示した。雰囲気は純酸素中で圧力は常圧もしくは、4～10気圧の圧力で加圧した状態で熱処理した。部分熔融の熱処理は酸素気流中で行った。このあと、最終的に図4に示す条件でアニールを施した。この際の雰囲気は1～20%酸素を含む窒素ガス中で行った。この際の酸素の含有量は、更に好ましくは5～7%である。酸素分圧が高いとアニール効果が得られにくく、また、低すぎると、結晶が分解反応し、良好な特性が得られにくくなる。

【0048】図5は、緻密化加工を実施しない比較例による製造方法の工程図を示す。緻密化加工工程以外のプロセスは図1の実施例と全く同一とし、ロール圧延により図1と同じテープ厚みまで加工した。

【0049】図6は図1の本発明の製造プロセスにしたがって外径1.52mmから圧延加工工程に入った本発明の線材の臨界電流特性を、図5の比較例のプロセスによって作成した線材とを比較したものである。線材の長さは1mであり、幅5mm、厚さ0.15mmである。電圧端

子は、線材の両端からそれぞれ3cm内側に設置して4端子法により計測した。図から、本発明の線材は従来比較例と比べて、約3倍の性能向上が認められることがわかり、幅5mm、厚さ0.15mmのサイズで550Aという大電流を通電可能ならしめた。この値は、導体全断面積値で見積もった臨界電流密度において、実用上の目安とされる単位平方センチメートル辺り1万アンペアを十分越える、73000A/cm²という値であり、単尺線材の性能とほぼ一致する。

【0050】長尺線を作成する際には、線材の加工性が問題となる。特に本発明のような極端な緻密化加工を行う場合には、線材コアと金属被覆材の比率が重要になる。本発明によれば、多芯線材であっても線材の全体厚みに対し、超伝導部の厚みの合計が20%以上40%以下であれば問題なく加工可能であることを見出した。50%以上であれば、テープ端部に耳割れが生じ、10%以下では、オーバーオール臨界電流密度が十分に確保されない。

【0051】図7はこれらの線材の磁場中における臨界電流密度を比較したものである。図から明らかなように、本発明の線材は、長尺においても単尺線材の性能と比較してほとんど遜色がなく、実用に供するに十分な性能を有することがわかる。

【0052】図8及び図9は図1及び図5に示した本発明と従来の製造方法により作成した線材を比較した結果を示す図である。図8は、4.2Kにおいて、外部磁界のない状態での臨界電流密度と線材の長さ（端子間距離）の関係を示す図である。なお臨界電流密度は10⁻¹³Ωmの抵抗発生点で定義した。本図から明かなように本発明の線材は、従来の線材に比較して単尺で約4〜5倍の性能を有すると共に、10,000cm即ち10mを越える領域では、従来の線材は全く通電ができないのに対し、本発明の線材では、4000〜5000A/mm²の臨界電流密度が得られるという顕著な効果が示された。図9には、本発明と比較例の線材における線材の長さ方向の断面における超伝導コアの形状を比較した図である。酸化物超伝導体1は金属被覆材2によって被覆されている。ここで、本発明では、緻密化によって酸化物超伝導体コアと金属の界面の平滑性が実質的に保たれているのに対し、比較例の方法によって作成された線材は、断面組織の脈動（以下ソーセージングと述べる）によって局所的なくびれを生じ、臨界電流の低下を招いている。さらに、このソーセージングによって結晶の配向性も低下し、臨界電流密度が低下していると思われる。一般には、ソーセージングは金属被覆した粉体の加工を行う際に、金属の変形の方に生じやすいことが知られている。テープ形状の圧延加工では線材が長さ方向にのび幅方向には延びない。そのため、ソーセージングは長さ方向の断面内で生じ、長さ方向の性能を劣化させている。一方、プレス加工では、幅方向の延びを生じ、長さ

方向には大きな摩擦力があつてほとんど変形しない。しかし、この場合には、1m以上の長尺線の製造が困難であり、更に、幅方向の延びによって横断面内でソーセージングが生じる。長尺導体で高い臨界電流密度を得るためにはソーセージングを可能な限り低減する加工条件を厳密に選定する必要がある。発明者らは実施例2に示すような加工方法によって、ソーセージングをなくすることを可能ならしめた。

【0053】（実施例2）以下、本発明のソーセージングをなくする緻密化加工プロセスの詳細について実施例を基に説明する。

【0054】図10、図11及び図12は本発明の緻密化加工装置の概略構成図を示す。本緻密化装置は基本的には、公知の装置構成を基本としているが、長尺導体の連続的な緻密化処理としてさらに、幾つかの重要な改良点を付加している。図10において、本装置は、外に突の円弧面を有する工具の円弧面10により、移動する線材に繰り返し圧下し、下部に配置した円盤3の平面に加圧することにより構成される。また、図11の構成においては回転する一対のロール8より構成され、この一対のロールの線材を挟んだ加工面を回転軸に対して一定の角度だけ傾斜させることにより構成される。図12においては、下部に配置された水平方向に回転する円盤3と上部に配置された垂直方向に回転するロール4との面間に線材を連続的に挿入することにより構成される。ここで、図12を例に取ると、円盤3とロール4の間の加圧力は、ロードセル5により検出され1〜20tonの加圧力が一定に保たれる構成となっている。これらの装置では、ロール等の加圧工具が動作しない場合においても、通常のプレス加工装置と同じ様に、静的な加圧が可能な構成としてある。また、線材の出口側においては、図13に示すように線材の蛇行を抑制するため、テンション調整機11が付加されている。このテンション調整が無い場合、線材の蛇行度は、1mあたり最大で3cmと顕著であった。従来のロール圧延では、このような蛇行は生じることはないので、この蛇行は本方法の顕著な特徴と考えられる。しかしながら、テンション調整を行った場合の蛇行は1mあたり0.5mm以下であり、実質的に問題は認められなくなった。テープ形状の線材に1mm以上の蛇行があると、コイル巻き線は実質的に困難になるので、テンション調整機11は必須の付加機構である。なお、図13では図10の装置構成を一例として説明したが、図11及び図12の構成においても、線材の出口側にテンションローラを配置することにより、全く同様の蛇行抑制効果が得られる。

【0055】更に、本装置においては、ロール等の工具の材質を超硬とし、ローラ又は円弧工具の圧縮効果に着目してロール径（あるいは円弧工具の円弧径）を200mm以上、好ましくは250mm〜500mmとした。図14に加工前のテープ幅（厚さ0.5mm）と加工後のテープ

幅(0.1mm厚み)の関係を、圧荷重2tonの条件で種々の径によって検討した結果を示す。ここで、線材の幅方向への広がりが多いほど、より緻密化されやすく、長さ方向のソーセージングの抑制効果が多い。この結果から、ロール径(円弧工具径)は大きいほど好ましく、更に好ましくは250mm以上であって、加工後の線*

*材幅は、ほぼ飽和することが解る。ロール径(円弧工具径)に上限を設けたのは、工具製作が困難になることと、作業性の問題であって、性能面からの制約ではない。

【0056】

【表1】

ロール径(mm)	理論密度比(%)	線材のIc(A)	ソーセージング
従来圧延(比較例)	89	17	長さ方向に顕著
60	91	153	長さ方向にやや認められる
100	91	215	なし
150	93	281	なし
200	97	478	なし
300	98	550	なし
500	98	592	幅方向にやや認められる
プレス	98	548	幅方向で顕著

図1

【0057】表1に図10の方法で作成した線材における上部ロール径と酸化物コアの理論密度比と臨界電流の関係を示す。

【0058】以下、本実施例1で述べた線材の加工を例にとり、具体的な作業手順を述べる。あらかじめ巻き取りスプール6に巻きとった圧延済み線材7を図10又は図11又は図12の圧縮工具間に挿入する。このあと、ロードセルの値に注意しながら、徐々に線材に圧力を印加してゆき、ロール間に全圧で3tonの荷重をかけた。この状態で、まず、テンション調整機11を駆動し、引き続いて装置を駆動し、線材を長さ方向連続的に移動させて加工を行った。この場合、図10及び図12の構成においてはロール(円弧工具)の直径は300mmとし、下部水平平面ロールの直径は200mmであった。また、図11の構成においては上下ロールの最大径を400mm、最小径を300mmとした。緻密化処理前のテープ幅は2.3mm厚みは0.5mmであった。最終的な加工後のサイズは、いずれの加工方法においても幅5mm、厚さ0.13mmであった。

【0059】図15に丸断面の線材を本発明の偏断面形状に加工する際の、線材断面における半径 r と偏平化後の線幅 w の比と臨界電流密度 J_c の関係を示す。図から明らかなように $w/2r$ が3以上で顕著な J_c の向上効果が認められることが分かる。 $w/2r$ が6を越えると線材端部に割れが生じ、熱処理中に融体がしみ出して J_c が低下してしまう。長尺線材を必要とする場合には上限を6とすることが望ましいことが分かる。

【0060】(実施例3)図16は、丸断面の酸化物超電導線12をスプール6を回転させることによってツイスト構造を有する長尺の酸化物超電導テープ連続的に得るものである。この装置の他の構成はすべて、実施例2で述べたものと同様である。この効果によって、ツイストされた線材において緻密化を図ることが可能となると

ともに、丸断面からの、直接の緻密化であっても、超伝導コアの断面形状は不均質化しない効果がある。この線材の臨界電流密度は、ツイストしない場合と比較して、誤差の範囲で一致した。なお、ツイストピッチは、任意に制御可能であるが、不自然な加工歪みによるねじれや断線を抑制するため、下部に回転円盤3を用いる図10及び図12の構成では、円盤の回転に伴う周速度と同期した速度で回転させることが望ましい。

【0061】このようにして作成されたツイスト線は通常の金属系超電導線のものと同じであって、交流損失に関する公知の理論にしたがって、大幅にカップリング損などを低減することが可能となる。

【0062】(実施例4)図17は、本発明における熱処理方法を示す図である。酸化物超伝導体の熱処理は、通常の超伝導体と比較して、最低でも温度誤差2℃以内の厳しい温度管理を要求される。これは、単尺線の熱処理においては、殆ど問題とならないが、とくに、長尺の線材を作成する場合や、大型のコイルを熱処理する際には、電気炉内の温度分布の不均質性によって、線材乃至コイルの性能が低下してしまうという問題がしばしば発生し、加工工程が順調に進んでも十分な性能が出ないことがしばしばある。図17に示す装置では、この問題を解決し、温度誤差1℃以内で長尺線の熱処理を可能ならしめるものである。

【0063】ここで、酸化物超伝導線7は環状ヒータ13によって加熱される。この際、該環状ヒータは、少なくともヒータの円筒軸方向に3分割し、電気炉内の長さ方向における温度分布を調整することが望ましい。ここで、長さ方向におけるヒータの分割数は、炉の大きさ、形状に対応し、必要に応じて増減してもよい。

【0064】線材は、炉内に設置された直径30cmのドラム15に100ターン、即ち約100m巻き付けられ、その外側に放熱シールド16を設けている。ドラム

はモータ 14 によって毎秒 0.2 ～ 1 回転の回転動作をする。これによって炉内の高さ方向の温度分布を相殺できる。炉内の雰囲気は、加熱部分を石英硝子やステンレスにより封じることによって任意の条件、例えば純酸素、例えば 5% 酸素含有する窒素ガス等で熱処理が可能である。実際にこの装置により、長さ 100m の線材全長にわたって、800～900℃の温度範囲内の任意の温度で 1℃の温度誤差で熱処理が可能となり、本発明の実施例に示すような均質な超伝導線が作成できた。また、本装置のドラム の位置にコイルを設置することにより、コイル形状でも均質な熱処理が可能となる。

【0065】（実施例 5）多芯線材における均質性を+

表 2

*分に確保するには、充填される粉末の密度分布が均質であって、特に加工終了時点で、長さ方向や断面内において均質である必要がある。これには、結晶の粒径を 1～3 ミクロンとすると効果的であって、特に多芯線材を構成する場合には粉末の粒径 L と最終加工後の多芯線材のコア厚み t との関係で表わしたとき、

$$L < t/2$$

の関係を満足していると、超電導コアと被覆金属との界面がコア厚みに対して比較的平滑に保たれ、結晶の配向性を向上する効果がある。この様子を表 2 に示す。

【0066】

【表 2】

単位 (μm) コア厚み t	充填結晶粒径 L	最大界面あらさ
5	1.7	1 以下
5	10	5 以上
10	2.2	1～2
10	7	4～8
40	5	1～3
40	20	10～12
100	20	1～2

【0067】このような、粒径 1～3 ミクロンの粉末は以下のような方法で得ることができる。以下、 $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.2}Cu_{3.0}O_x$ の合成を例にとり

説明する。
【0068】まず、各成分元素の硝酸塩原料を所定のモル比で準備し、硝酸ビスマス以外の硝酸塩については、各硝酸塩の合計した重量 100g に対し純水 100g の割合で溶解し、硝酸ビスマスのみ純水と濃硝酸の比が 1:1 の硝酸水溶液 10cc 中に硝酸ビスマス 10g の割合で溶解後、これらを所定のモル比で混合する。これを図 18 に示すようなフリーズドライヤのフラスコ容器 17 に所定のモル比で充填する。そして、コールドトラップ 18 で -50℃以下、好ましくは -150℃～-196℃に保持しつつ、真空ポンプ 19 によって減圧する。これにより、フラスコ内の混合溶液は、蒸発潜熱により自己冷却固化した状態で乾燥され、原子オーダで混合された粉末が得られる。この粉末を 800～840℃で 10～100 時間加熱することにより、硝酸塩を除去して、粒径 1～3 ミクロンの酸化物超電導結晶を得た。なお、0.1 ミクロン以下の粒径では管充填が困難であった。

【0069】（実施例 6）図 19 は、本発明の線材を用いたコイル構成の一例を示す。パンケーキコイル 20 は

本発明の実施例 1 の方法で作成した厚さ 0.15mm、幅 5mm の銀被覆 55 芯テープ状線材を用いた。コイルの内径は 30mm、外径は 105mm である。各パンケーキコイルのボビン 24 には外径 30mm、厚さ 2mm の銀基 1000ppm マグネシウム酸化物分散強化合金を用いた。図 19 の例ではシングルパンケーキを 4 個積層した構成で、隣り合った各コイルは逆方向に巻き線されアルミナ板 25 によって絶縁されている。外部接続部 23 は、接続抵抗を低減するため、上下のパンケーキを最外周で半周オーバーラッピングさせてはんだ接続し、外側から FRP で固定した。内部接続部 21 は、シングルパンケーキ巻きの図 19 の場合にはボビン間を直接接合した。また、公知のような、ダブルパンケーキ巻きのコイルの場合には、接続部 21 は不要で、上下で逆方向に巻き線されたパンケーキを同一ボビンに巻き線する。この場合にも、ボビン材を介しての上下のパンケーキ間の抵抗発生が生ずるので、これを解決するため、図 20 に示すようにボビン 24 表面に、酸化物超電導層 25 をコーティングするなどの工夫をした。

【0070】また、本コイルの絶縁材としては、純度 99% 以上のアルミナペーパー、アルミナクロスなどが使用できる。これらは、酸化物超電導体と反応しないため優れた絶縁材料である。反面、機械的強度に劣り、特に熱

処理後は、機械的な引っ張り強度は1kg以下と、耐電磁力性に問題がある。酸化物超電導コイルを、5T以上の磁場を発生するコイルとして用いる場合には、より強度の高い絶縁材を使用し、超電導線を補強する必要がある。なぜなら、酸化物超電導線の引っ張り強度は、焼鈍された純銀の場合10kg/mm²程度、MgOを分散した酸化物分散強化合金であっても高々30kg/mm²であるためである。

【0071】したがって、絶縁材によりコイルに加わる電磁力を補強することが望ましいが、このとき、絶縁材は、絶縁性があること、引っ張り強度が40kg/mm²以上であること、熱処理過程で超伝導体を劣化させないこと、などである。これらを満足する金属の中で最も好ましいものは、アームスブロンズ(Cu-A1合金)系材料である。そこで、アームスブロンズを厚さ70ミクロン、幅3~5mm、長さ100mのテープ状とし、絶縁材として使用した。この際、好ましくは、巻き線前にはあらかじめ、絶縁テープ表面に緻密な酸化皮膜を形成する熱処理を施すと、より効果的であるが、事前の酸化処理が無い場合でも、コイル巻線後に800℃以上の純酸素中で熱処理すれば利用できる。また、ステンレス鋼などの耐熱金属材料も、あらかじめ表面に酸化皮膜を形成しておけば利用できる。

【0072】図21は図19と同様のパンケーキコイルを24段積層した一例の断面構成を示す図である。積層コイルは、全体をエポキシ樹脂35により含浸した。コイル仕様は、内径30mm、外径110mm、高さ120mmであった。

【0073】(実施例7)図22は本発明の超電導マグネットの構成図を示す。超電導マグネット29には、実施例6で示した酸化物超電導マグネットを用い、マグネットはクライオスタット31内に設置し、液体ヘリウム30により冷却される。銅電極28、電流リード33を介して、永久電流スイッチ32と超電導コイル29が接続される。本構成において、超電導マグネットの両端に10-13/Ωmの抵抗が発生した電流値で定義した臨界電流は200Aであり、このときの発生磁場は5.8Tであった。また、この状態で永久電流動作に移行すると、3.4テスラの磁場を140時間にわたって保持できた。

【0074】ここで、電流リード33には酸化物超電導電流リードを利用すれば、システムへの熱侵入を低減できる効果があり、更に、抵抗による永久電流の減衰を抑制可能である。また、永久電流スイッチに、酸化物超電導体を用いると、液体窒素で冷却した簡便なシステムが構築できるメリットがある。

【0075】以上、本発明の一実施例を基に、内容を説

明したが、本発明の応用としては、高磁界発生マグネット、NMR装置、医療用MRI装置、加速機、超電導磁気浮上列車、SMES、限流機、理化学実験用超電導マグネット、電流リード、超電導ケーブルなどの超電導関連の応用分野に広く適用できる。

【0076】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明の効果として、酸化物超電導体の長尺線材の性能を単尺線並みに高めることが可能となり、これによって、実用に供しうる線材性能が実現でき、5T以上の磁界発生が可能となったという顕著な効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の超電導線材の製造工程図。

【図2】本発明に供する多芯線材の断面構造図。

【図3】本発明の部分溶融熱処理工程図。

【図4】本発明のアニール熱処理工程図。

【図5】従来技術の特性図。

【図6】本発明の電流電圧特性図。

【図7】本発明の線材の臨界電流密度の磁場依存特性図。

【図8】本発明と従来線材に関する臨界電流密度と線材長さの関係図。

【図9】本発明と従来線材に関するソーセージングの比較図。

【図10】本発明の緻密化工程を実施するための装置図。

【図11】本発明の緻密化工程を実施するための装置図。

【図12】本発明の緻密化工程を実施するための装置図。

【図13】図12の装置構成における線材の蛇行防止方法の具体的構成図。

【図14】加工前線幅と加工後のテープ幅に関するロール径の関係図。

【図15】加工前線径と加工後線幅の比とJcの関係図。

【図16】ツイストテープ線の作成工程の原理図。

【図17】本発明の長尺線材を熱処理する工程図。

【図18】本発明に用いる粉末合成装置図。

【図19】本発明のコイル構成図。

【図20】ダブルパンケーキ巻コイルのボビン構成図。

【図21】樹脂含浸した24段積層コイルの断面構成図。

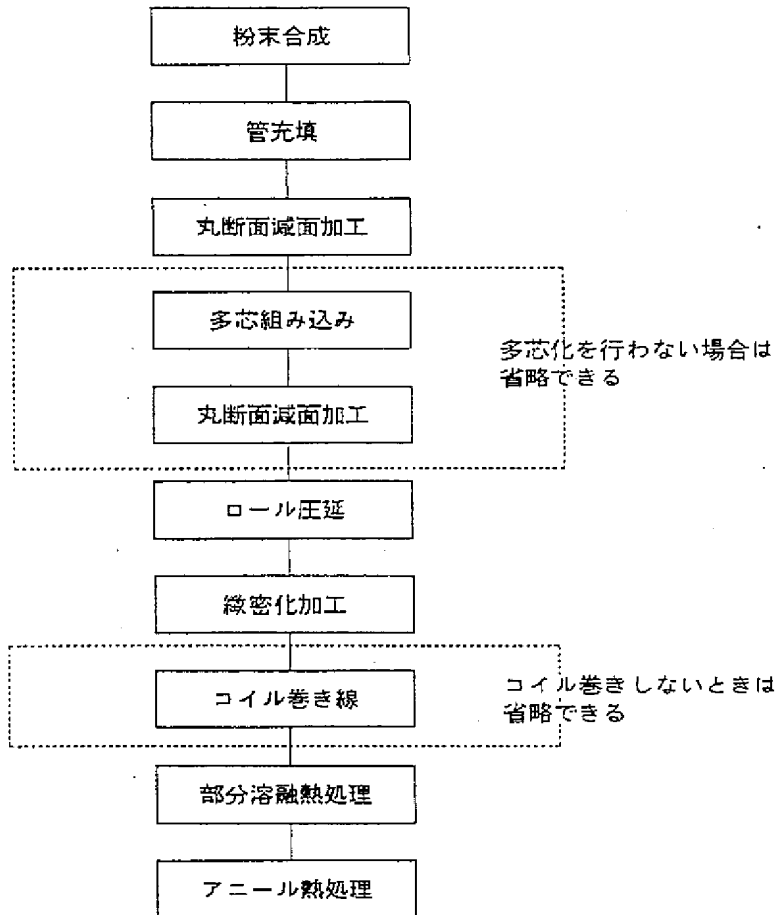
【図22】本発明の超電導マグネットシステム図。

【符号の説明】

1…酸化物超電導体、2…金属被覆材、3…円盤、4…ロール、5…ロードセル、6…スプール、7…線材。

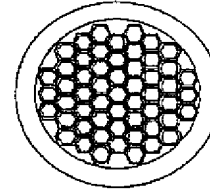
【図1】

図 1



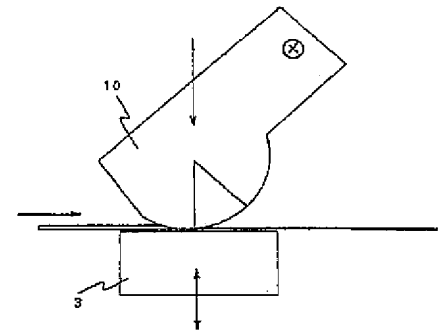
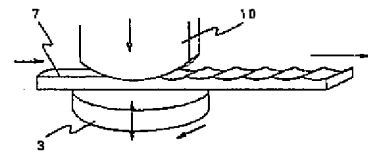
【図2】

図 2



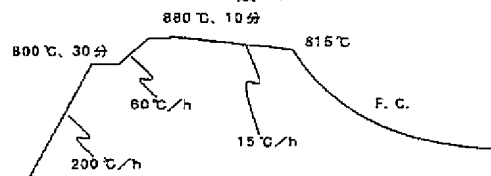
【図10】

図 10



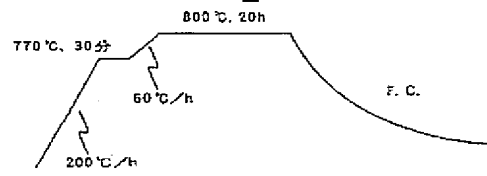
【図3】

図 3



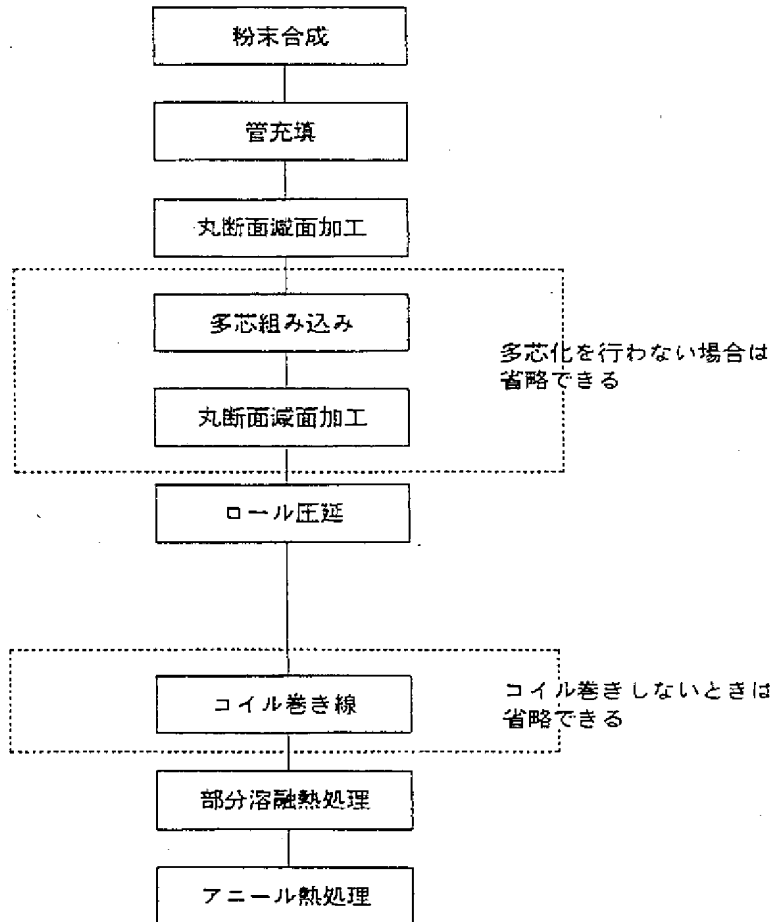
【図4】

図 4

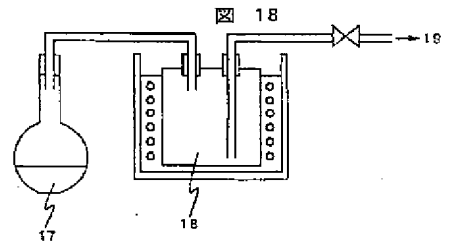


【図 5】

図 5

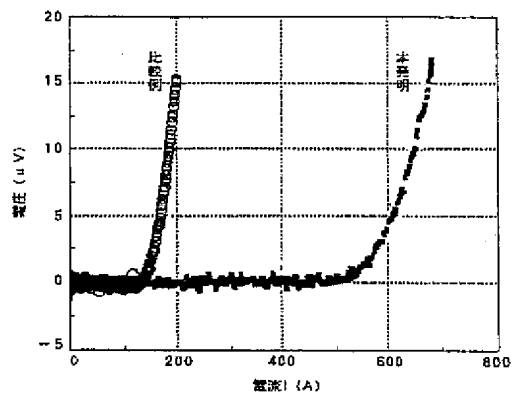


【図 18】



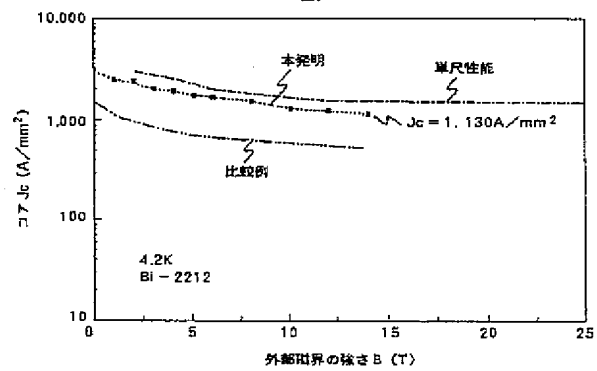
【図 6】

図 6



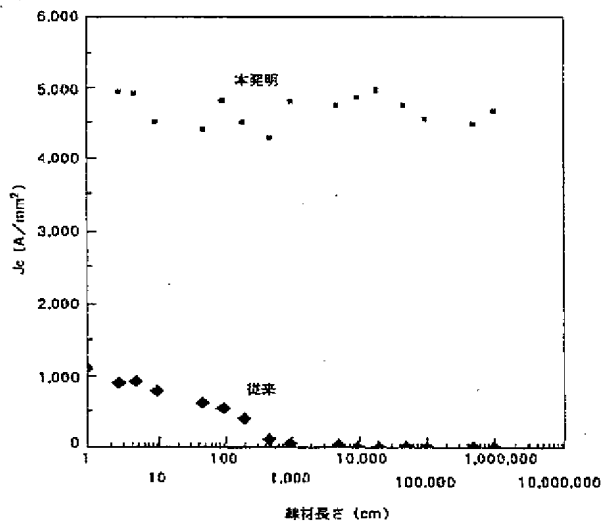
【図 7】

図 7



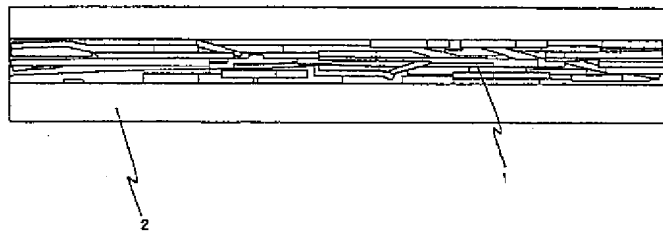
【図8】

図 8

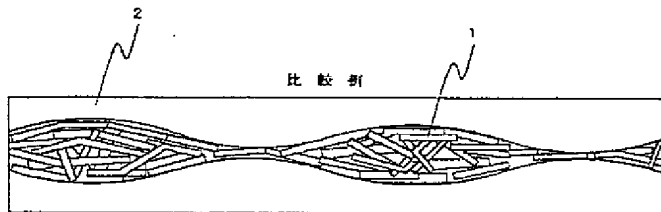


【図9】

本発明

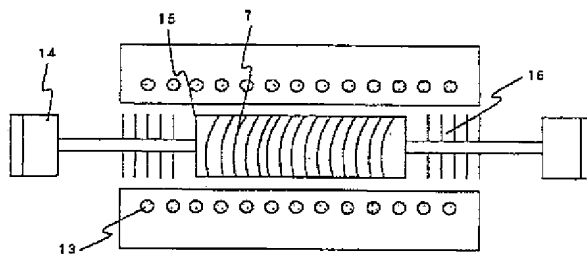


比較例



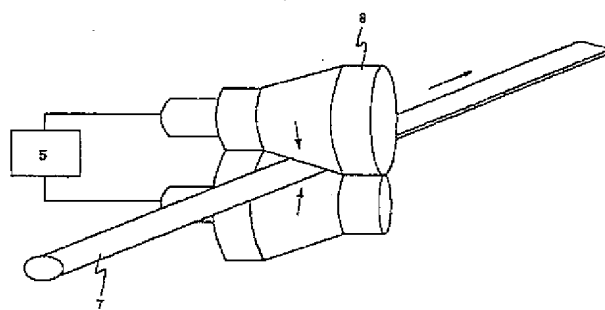
【図17】

図 17



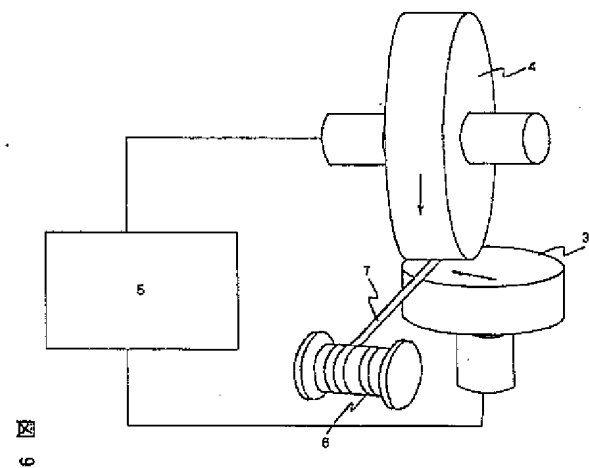
【図11】

図 11



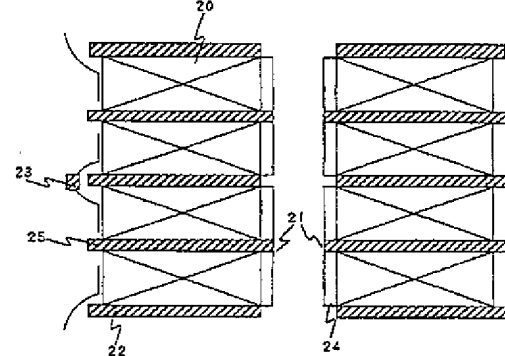
【図12】

図 12



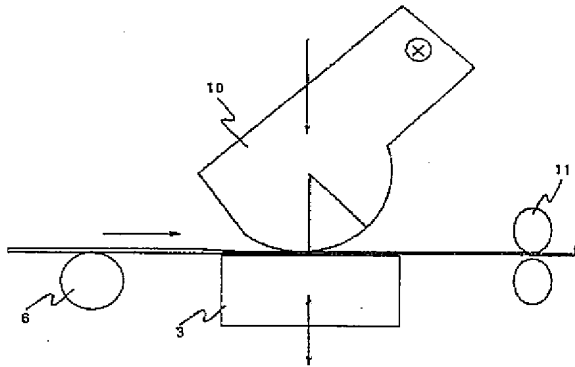
【図19】

図 19



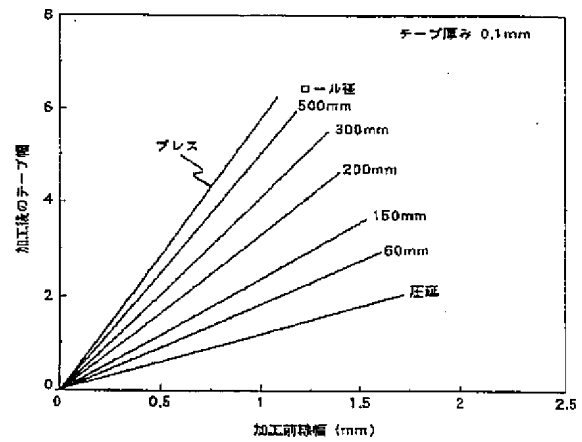
【図13】

図 13



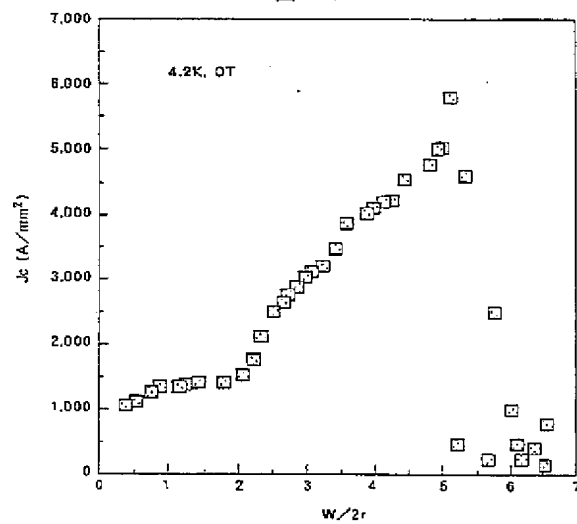
【図14】

図 14



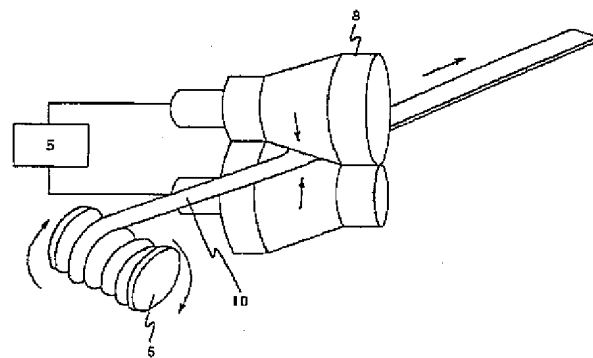
【図15】

図 15



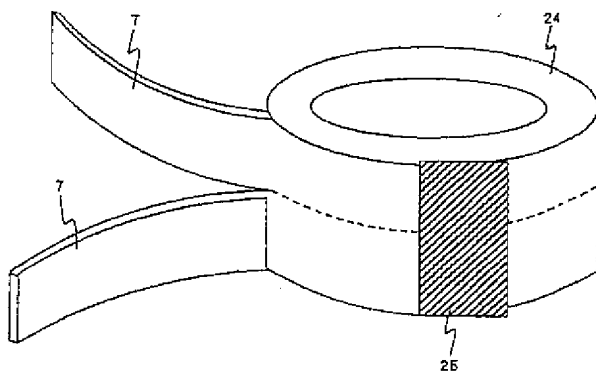
【図16】

図 16



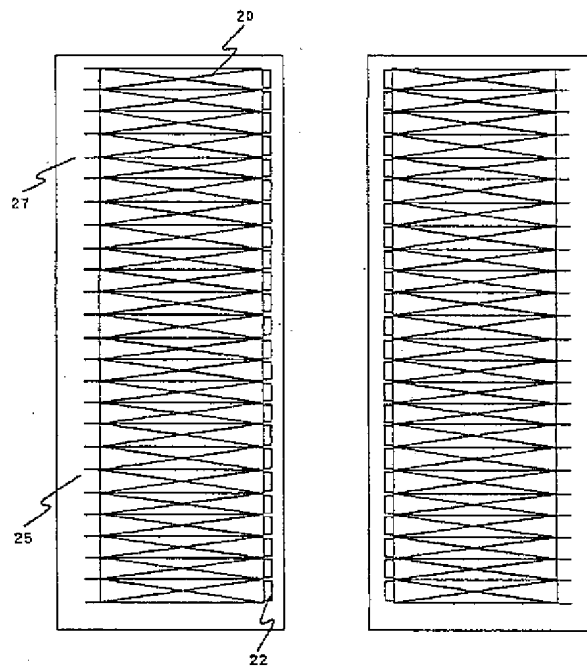
【図20】

図 20



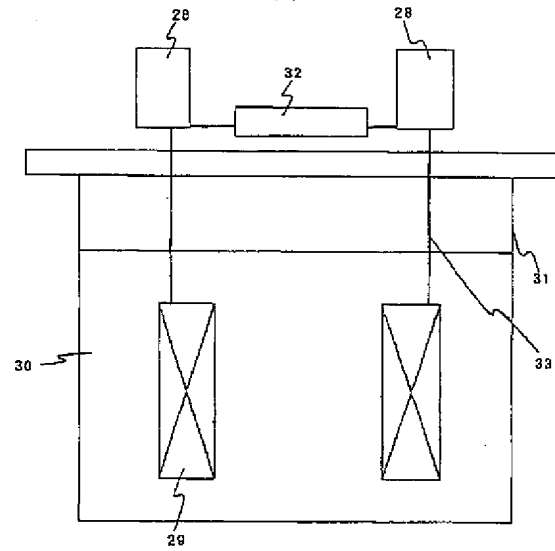
【図21】

図 21



【図22】

図 22



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 B 13/00

H 0 1 F 6/06

識別記号

5 6 5

Z A A

庁内整理番号

F I

C 0 4 B 35/00

H 0 1 F 5/08

技術表示箇所

Z A A K

Z A A C

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成13年3月16日(2001. 3. 16)

【公開番号】特開平9-17249

【公開日】平成9年1月17日(1997. 1. 17)

【年通号数】公開特許公報9-173

【出願番号】特願平7-287031

【国際特許分類第7版】

H01B 12/10 ZAA

B21C 37/00 ZAA

G01G 1/00

C04B 35/45 ZAA

H01B 12/08 ZAA

13/00 565

H01F 6/06 ZAA

【FI】

H01B 12/10 ZAA

B21C 37/00 ZAA

G01G 1/00 S

H01B 12/08 ZAA

13/00 565 D

C04B 35/00 ZAA K

H01F 5/08 ZAA C

【手続補正書】

【提出日】平成11年9月20日(1999. 9. 20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】偏平断面形状を有し、かつ金属被覆された酸化物超電導線材において、該線材の緻密化加工後の横方向断面及び縦方向断面において、該金属被覆材と酸化物超電導体の界面が実質的に平滑であって、かつ酸化物超電導体の密度が、理論密度の90%以上あることを特徴とする酸化物超電導線材。

【請求項2】偏平断面形状を有し、かつ金属被覆された

酸化物超電導線材を所定の形状に加工する線材加工工程と、該線材加工工程後の線材を理論密度の90%以上に緻密化処理する緻密化処理工程と、該部分緻密化処理工程後に部分熔融する部分熔融工程とを有することを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項3】偏平形状の酸化物超電導線材の断面内に配置された複数の超電導線体が各々金属に被覆された多芯線材の製造方法であって、該偏平形状に加工される初期外径Rの金属素管に充填する粉末の結晶粒径Lは、最終加工後の多芯線材の各コアの厚みtに対し

$$L < t/2$$

であって、かつ少なくとも0.1ミクロン以上の結晶粒径であることを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。